

IMAGE FORMING METHOD AND DEVELOPING DEVICE UNIT

Publication number: JP2000029311

Publication date: 2000-01-28

Inventor: KAWAKAMI HIROAKI; INABA KOJI; CHIBA
TATSUHIKO

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: G03G9/08; G03G15/08; G03G9/08; G03G15/08; (IPC1-7): G03G15/08; G03G9/08

- european:

Application number: JP19980192704 19980708

Priority number(s): JP19980192704 19980708

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000029311

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which fusion and contamination to a toner carrier, a toner applying member, etc., are not generated, lowering of image intensity, unevenness and fogging of image are not generated and excellent long-lived durability can be attained especially in a low moisture environment. **SOLUTION:** Toner has (1) negative electrostatic chargeability, (2) When a dispersed liquid is irradiated with ultrasonic wave for 5 minutes, content C1 of particles of 0.6 μm or less to <2.0 μm is 3 to 50 number % and when irradiated for 1 minute, content C2 thereof is 2 to 40 number % and value C of $(C1/C2) \times 100$ is 100 to 150. (3) Form factor of the toner SF-1 is 100 to 160 and SF-2 is 100 to 140. (4) Weight average grain size of the toner by a coal tar method is 4 to 10 μm . In a toner applying means, the surface being in contact with the toner is formed of at least a polyamide resin or a polyamide elastomer. The surface of the toner carrier is formed of a resin layer and central line surface roughness Ra of the surface is 0.3 to 3.5.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-29311

(P2000-29311A)

(43)公開日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード ⁷ (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 7	G 0 3 G 15/08	5 0 7 L 2 H 0 0 5
9/08		9/08	2 H 0 7 7
			3 7 5
		15/08	5 0 7 D

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-192704	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年7月8日(1998.7.8)	(72) 発明者	川上 宏明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

最終頁に続

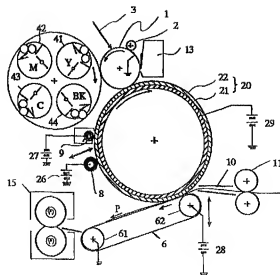
(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び現像装置ユニット

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特に低湿環境において、トナー担持体、トナー塗布部材等への融着、汚染がなく、画像濃度の低下や画像ムラ、カブリが発生しない優れた長寿命耐久性を達成する画像形成方法を提供。

【解決手段】 トナーは、(1) 負帯電性であり、
(2) 超音波を分散液に5分間照射した場合の $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量が $3\sim 50$ 個数%であり、1分間照射した場合の含有量が $2\sim 40$ 個数%であり、 $(C_1/C_2) \times 100$ の値が $100\sim 150$ であり、(3) トナーの形状係数 $SF-1$ が $1.00\sim 1.60$ 、 $SF-2$ が $1.00\sim 1.40$ であり、

(4) コールター法によるトナーの重量平均粒径が4~10 μ mであり、該トナー塗布手段は、トナーと接する側の表面が少なくともポリアミド樹脂またはポリアミドエラストマーで形成され、該トナー担持体は、表面が樹脂層で形成され、表面の中心線表面粗さR_aが0.3~3.5であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電荷像担持体を引出し、帯電された静電荷像担持体を露光して静電荷像を形成し、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段、及びトナーを保有するためのトナー容器を少なくともも有する現像装置ユニットにより、静電荷像を現像してトナー画像を静電荷像担持体上に形成し、静電荷像担持体上のトナー画像を中間転写体を介して、または介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー画像を定着する画像形成方法において、

該トナーは、(1) 負帯電性であり、(2) ノニオン型界面活性剤0.1mgを溶解している水10mlにトナー5mgを分散して分散液を調製し、20kHz、50Wの超音波を分散液に5分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径0.6μm以上2.0μm未満の粒子の含有量C₁が3〜50個数%であり、20kHz、50Wの超音波を分散液に1分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径0.6μm以上2.0μm未満の粒子の含有量C₂が2〜40個数%であり、(C₁/C₂)×100の値Cが100〜150であり、(3) トナーの形状係数S_{F-1}が100〜160であり、且つトナーの形状係数S_{F-2}が100〜140であり、(4) コールター法によるトナーの重量平均粒径が4〜10μmであり、

該トナー塗布手段は、トナーと接する側の表面が少なくともポリアミド樹脂またはポリアミドエラストマーで形成されており、

該トナー担持体は、表面が樹脂層で形成されており、表面の中心線表面粗さR_aが0.3〜3.5であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナー塗布手段のポリアミド樹脂が、ポリアミドポリエーテル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該トナー塗布手段のポリアミドエラストマーが、ポリアミドポリエーテルエラストマーであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナー粒子がスチレン・アクリル共重合体またはスチレン・メタクリル共重合体、及びポリエステル樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該トナー粒子が、BET比表面積100〜350m²/gの疎水性シリカ微粉体または疎水性酸化チタン微粉体を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 画像形成装置本体に脱着可能に装着される現像装置ユニットにおいて、

該装置ユニットは、トナー、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段及びトナーを保有するための容器を少なくともも有し、該トナーは、(1) 負帯電性であり、(2) ノニオン型

界面活性剤0.1mgを溶解している水10mlにトナー5mgを分散して分散液を調製し、20kHz、50Wの超音波を分散液に5分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径0.6μm以上2.0μm未満の粒子の含有量C₁が3〜50個数%であり、20kHz、50Wの超音波を分散液に1分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径0.6μm以上2.0μm未満の粒子の含有量C₂が2〜40個数%であり、(C₁/C₂)×100の値Cが100〜150であり、(3) トナーの形状係数S_{F-1}が100〜160であり、形状係数S_{F-2}が100〜140であり、(4) コールター法によるトナーの重量平均粒径が4〜10μmであり、

該トナー塗布手段は、トナーと接する側の表面が少なくともポリアミド樹脂またはポリアミドエラストマーで形成されており、

該トナー担持体は、表面が樹脂層で形成されており、表面の中心線表面粗さR_aが0.3〜3.5であることを特徴とする現像装置ユニット。

【請求項7】 該トナー塗布手段のポリアミド樹脂が、ポリアミドポリエーテル樹脂であることを特徴とする請求項6に記載の現像装置ユニット。

【請求項8】 該トナー塗布手段のポリアミドエラストマーが、ポリアミドポリエーテルエラストマーであることを特徴とする請求項6に記載の現像装置ユニット。

【請求項9】 該トナー粒子がスチレン・アクリル共重合体またはスチレン・メタクリル共重合体、及びポリエステル樹脂を含有していることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の現像装置ユニット。

【請求項10】 該トナー粒子が、BET比表面積100〜350m²/gの疎水性シリカ微粉体または疎水性酸化チタン微粉体を含有することを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載の現像装置ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などに用いられる、トナーを用いて行う現像装置に適用される画像形成方法及び現像装置ユニットに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により静電荷像担持体（感光体）上に電気的潜像を形成し、次いで該静電潜像をトナー（現像剤）で現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】 近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機に加えて、例えば、プリンターやファクシミの如き色々な装置に適用されてきている。特にプリンター

やファクシミリでは、複写装置部分を小さくする必要があるため、一成分系現像剤を用いた現像装置が使用されることが多い。

【0004】一成分系現像剤を用いた一成分系現像方式としては、トナー塗布部材とトナー粒子の摩擦及びトナー担持体とトナー粒子の摩擦により、感光ドラム上の静電荷位と現像基準電位に対して逆極性の電荷をトナー粒子に与え、このトナーをトナー担持体上に極めて薄く塗布して感光ドラムとトナー担持体とが対向した現像領域に搬送し、現像領域においてトナーを感光ドラム表面に付着させて現像して、静電潜像をトナー画像として顕像化する方法である。

【0005】一成分現像方式は、二成分方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が不要なため、現像装置自体を小型化・軽量化できる。さらには、二成分現像方式は現像剤中のトナー濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、こゝでも現像装置が大きくなる必要がある。一成分現像方式では、このような装置は必要とならないため、やはり小さく軽くできるため好ましい。

【0006】プリンター装置はLED又はLBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度、即ち、従来300、400dpiであったものが600、800、1200dpiとなってきた。従って現像方式もこれに伴って、より高精細が要求されてきている。

【0007】複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷位がレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、こゝでもプリンターと同様に高解像・高精細な現像方式が要求されてきており、トナーを微粒子化する方向にある。

【0008】また、LBPや複写機本体の消費エネルギーの低減要求に伴い、定着エネルギーを低下させるためトナーには定温定着化が求められている。

【0009】しかし、これらの要求を満たすために、結着樹脂として低結度の樹脂を用い、粉砕法によりトナー化を行った場合、粒度分布がブロードになり、特に微粉の割合が増大する。このようなトナーは、トナー塗布部材の汚染、トナー担持体表面への融着、トナー担持体表面への微粉の強固な付着によるチャージアップ、スリーブゴースト等が発生しやすくなり、画像濃度の低下や画像ムラといった画像欠陥が発生する。

【0010】これらの問題点を解決するためには、特開平1-277265号公報等に提案されているトナー担持体や、特公昭36-10231号公報、特公昭51-14895号公報等に提案されている懸濁重合法トナーを用いることが有効である。

【0011】しかしながら、これらを用いても、特に低温環境における、長期間の連続プリントでは画像濃度の

低下や画像ムラ、カブリが発生しやすく、環境安定性や長寿命化という観点から、さらに改善が求められる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決した、画像形成方法及び現像装置ユニットを提供することにある。

【0013】すなわち、本発明の目的は、特に低温環境において、トナー担持体、トナー塗布部材等への融着、汚染がなく、画像濃度の低下や画像ムラ、カブリが発生しない優れた長寿命耐久性を達成する画像形成方法及び現像装置ユニットを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の構成によって達成される。

【0015】すなわち本発明は、静電荷位担持体を帯電し、帯電された静電荷位担持体を露光して静電荷位を形成し、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段、及びトナーを保有するためのトナー容器を少なくとももつ現像装置ユニットにより、静電荷位を現像してトナー画像を静電荷位担持体上に形成し、静電荷位担持体上のトナー画像を中間転写体を介して、または介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー画像を定着する画像形成方法において、該トナーは、(1)負帯電性であり、(2)ノニオン型界面活性剤0.1mgを溶解している水10mlにトナー5mgを分散して分散液を調製し、20kHz、50Wの超音波を分散液に5分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による門相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量C₁が3~50個数%であり、20kHz、50Wの超音波を分散液に1分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による門相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量C₂が2~40個数%であり、 $(C_1/C_2) \times 100$ の値Cが100~150であり、

(3)トナーの形状係数SF-1が100~160であり、且つトナーの形状係数SF-2が100~140であり、(4)コルター法によるトナーの重量平均粒径が4~10 μm であり、該トナー塗布手段は、トナーと接する側の表面が少なくともポリアミド樹脂またはポリアミドエラストマーで形成されており、該トナー担持体は、表面が樹脂層で形成されており、表面の中心線表面粗さRaが0.3~3.5であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0016】また本発明は、画像形成装置本体に装着可能に装着される現像装置ユニットにおいて、該装置ユニットは、トナー、トナー担持体、該トナー担持体にトナーを塗布するためのトナー塗布手段及びトナーを保有するための容器を少なくとももつ、該トナーは、(1)負帯電性であり、(2)ノニオン型界面活性剤0.1mgを溶解している水10mlにトナー5mgを分散して分散液を調製し、20kHz、50Wの超音波を分散液に

5分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量 C_1 が3～50個数%であり、 20kHz 、 50W の超音波を分散液に1分間照射した場合のフロー式粒子像分析装置による円相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量 C_2 が2～40個数%であり、 $(C_1/C_2) \times 100$ の値 C が100～150であり、(3)トナーの形状係数 $SF-1$ が100～160であり、形状係数 $SF-2$ が100～140であり、(4)コールター法によるトナーの重量平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ であり、該トナー塗布手段は、トナーと被塗る側の表面が少なくともポリアミド樹脂またはポリアミドエラストマーで形成されており、該トナー担持体は、表面が樹脂層で形成されており、表面の中心線表面粗さ R_a が $0.3\sim 3.5$ であることを特徴とする現像装置ユニットに関する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明では、上記フロー式粒子像分析装置（以下、FPIA法と呼ぶ）によって測定される粒子の円相当径による粒度分布において、円相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量 C_1 は3～50個数%であり、好ましくは3～45個数%、より好ましくは3～40個数%であることが良い。

【0018】 C_1 が50個数%を超えると、粒径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子（以下、超微粒子と呼ぶ）が、特に低湿環境でトナー担持体やトナー塗布部材を汚染しやすく、トナー帯電性の低下や、さらにはトナー担持体上のトナーコート性を低下させ、カブリや画像ムラが発生しやすくなる。また、該超微粒子は、外添剤を取り込んでしまい、トナーの流動性を低下させ、画像濃度低下が発生する。一方、 C_1 が3個数%に満たない場合、特に、低湿環境下でトナーの帯電量が増加（チャージアップ）し、トナー担持体上のトナーが部分的に凝集して、ハーフトーン画像が波状のムラになるいわゆるプロッチを発生しやすくなる。

【0019】また、上記FPIA法による円相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量 C_2 は2～40個数%、好ましくは2～30個数%であることが良い。

【0020】また、本発明では、 $(C_1/C_2) \times 100$ の値 C が100～150、好ましくは100～140であることが良い。これは、トナー表面から遊離する超微粒子量が、耐久前後で、あまり変化しないことが好ましいことを意味する。

【0021】 C が150を超えると、耐久によりトナー

表面から遊離する超微粒子量が増加し、先に述べたような、カブリ、画像ムラが生じる。

【0022】本発明において、 C_1 、 C_2 は、東亜医用電子株式会社製 フロー式粒子像分析装置 FPIA-1000にて測定した。

【0023】測定は、フィルターを通して微細なごみを取り除き、その結果として 10^{-1}cm^3 の水中に測定範囲（例えば、円相当径 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満）の粒子数が20個以下の水中にノンion型界面活性剤（和光純薬社製コンタミノンN）を数滴加えた水溶液 10ml 中に、トナーを 5mg 加え、超音波分散機としてSMT社製UH-50で分散処理を行って、調整した試料分散液を用いて、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の円相当径を有する粒子の粒度分布を測定する。

【0024】測定の概略は、東亜医用電子社（株）発行のFPIA-1000のカタログ（1995年6月版）、測定装置の操作マニュアル及び特開8-136439号公報に記載されているが、以下の通りである。

【0025】試料分散液は、フラットで扁平な透明フローセル（厚み約 $200\mu\text{m}$ ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するように、ストロボとCCDカメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために $1/30$ 秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する2次元画像として撮影される。それぞれの粒子の2次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。

【0026】約1分間で、1200個以上の粒子の円相当径を測定することができ、円相当径分布に基づく数及び規定された円相当径を有する粒子の割合（傾数%）を測定できる。

【0027】結果（傾数%及び累積%）は、表1に示す通り、 $0.06\sim 400\mu\text{m}$ の範囲を226チャンネル（1オクターブに対し30チャンネルに分割）に分割して得ることができる。実際の測定では、円相当径が $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の範囲で粒子の測定を行う。

【0028】

【表1】

7	8
粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)
0.00~0.01	3.00~3.18
0.01~0.03	3.18~3.27
0.03~0.05	3.27~3.37
0.05~0.07	3.37~3.46
0.07~0.09	3.46~3.57
0.09~0.11	3.57~3.67
0.11~0.13	3.67~3.78
0.13~0.15	3.78~3.89
0.15~0.17	3.89~4.00
0.17~0.20	4.00~4.12
0.20~0.22	4.12~4.24
0.22~0.24	4.24~4.36
0.24~0.27	4.36~4.49
0.27~0.29	4.49~4.62
0.29~0.32	4.62~4.76
0.32~0.35	4.76~4.90
0.35~0.37	4.90~5.04
0.37~1.00	5.04~5.19
1.00~1.03	5.19~5.34
1.03~1.05	5.34~5.49
1.05~1.07	5.49~5.65
1.07~1.09	5.65~5.82
1.09~1.12	5.82~5.99
1.12~1.16	5.99~6.16
1.16~1.19	6.16~6.34
1.19~1.23	6.34~6.53
1.23~1.26	6.53~6.73
1.26~1.30	6.73~6.92
1.30~1.34	6.92~7.12
1.34~1.38	7.12~7.33
1.38~1.42	7.33~7.54
1.42~1.46	7.54~7.76
1.46~1.50	7.76~7.99
1.50~1.55	7.99~8.22
1.55~1.60	8.22~8.46
1.60~1.64	8.46~8.71
1.64~1.69	8.71~8.96
1.69~1.73	8.96~9.22
1.73~1.79	9.22~9.49
1.79~1.84	9.49~9.77
1.84~1.89	9.77~10.05
1.89~1.95	10.05~10.35
1.95~2.00	10.35~10.65
2.00~2.06	10.65~10.96
2.06~2.12	10.96~11.28
2.12~2.18	11.28~11.61
2.18~2.25	11.61~11.96
2.25~2.31	11.96~12.30
2.31~2.38	12.30~12.66
2.38~2.45	12.66~13.03
2.45~2.52	13.03~13.41
2.52~2.60	13.41~13.80
2.60~2.67	13.80~14.20
2.67~2.75	14.20~14.62
2.75~2.83	14.62~15.04
2.83~2.91	15.04~15.48
2.91~3.00	15.48~15.93
3.00~3.06	15.93~16.40
	16.40~16.88
	16.88~17.37
	17.37~17.88
	17.88~18.40
	18.40~18.94
	18.94~19.49
	19.49~20.06
	20.06~20.65
	20.65~21.25
	21.25~21.87
	21.87~22.51
	22.51~23.16
	23.16~23.84
	23.84~24.54
	24.54~25.25
	25.25~25.99
	25.99~26.75
	26.75~27.53
	27.53~28.33
	28.33~29.15
	29.15~30.01
	30.01~30.89
	30.89~31.79
	31.79~32.72
	32.72~33.67
	33.67~34.65
	34.65~35.67
	35.67~36.71
	36.71~37.78
	37.78~38.88
	38.88~40.02
	40.02~41.18
	41.18~42.39
	42.39~43.62
	43.62~44.90
	44.90~46.21
	46.21~47.56
	47.56~48.94
	48.94~50.37
	50.37~51.84
	51.84~53.36
	53.36~54.91
	54.91~56.52
	56.52~58.17
	58.17~59.86
	59.86~61.57
	61.57~63.31
	63.31~65.08
	65.08~66.88
	66.88~68.71
	68.71~70.58
	70.58~72.48
	72.48~74.40
	74.40~76.36
	76.36~78.36
	78.36~80.39
	80.39~82.44
	82.44~84.51
	84.51~86.60
	86.60~88.71
	88.71~90.84
	90.84~93.00
	93.00~95.18
	95.18~97.38
	97.38~99.60
	99.60~101.84
	101.84~104.10
	104.10~106.38
	106.38~108.68
	108.68~111.00
	111.00~113.34
	113.34~115.70
	115.70~118.08
	118.08~120.48
	120.48~122.89
	122.89~125.32
	125.32~127.76
	127.76~130.22
	130.22~132.69
	132.69~135.18
	135.18~137.68
	137.68~140.20
	140.20~142.73
	142.73~145.28
	145.28~147.84
	147.84~150.41
	150.41~153.00
	153.00~155.60
	155.60~158.21
	158.21~160.84
	160.84~163.48
	163.48~166.14
	166.14~168.81
	168.81~171.50
	171.50~174.20
	174.20~176.91
	176.91~179.64
	179.64~182.38
	182.38~185.14
	185.14~187.91
	187.91~190.70
	190.70~193.50
	193.50~196.31
	196.31~199.14
	199.14~202.00
	202.00~204.87
	204.87~207.76
	207.76~210.66
	210.66~213.58
	213.58~216.51
	216.51~219.46
	219.46~222.43
	222.43~225.41
	225.41~228.41
	228.41~231.42
	231.42~234.44
	234.44~237.48
	237.48~240.53
	240.53~243.60
	243.60~246.68
	246.68~249.78
	249.78~252.89
	252.89~256.01
	256.01~259.14
	259.14~262.28
	262.28~265.44
	265.44~268.61
	268.61~271.80
	271.80~275.00
	275.00~278.21
	278.21~281.44
	281.44~284.68
	284.68~287.94
	287.94~291.21
	291.21~294.50
	294.50~297.80
	297.80~301.11
	301.11~304.44
	304.44~307.78
	307.78~311.14
	311.14~314.51
	314.51~317.90
	317.90~321.30
	321.30~324.71
	324.71~328.14
	328.14~331.58
	331.58~335.04
	335.04~338.51
	338.51~342.00
	342.00~345.50
	345.50~349.01
	349.01~352.54
	352.54~356.08
	356.08~359.64
	359.64~363.21
	363.21~366.80
	366.80~370.40
	370.40~374.01
	374.01~377.64
	377.64~381.28
	381.28~384.94
	384.94~388.61
	388.61~392.30
	392.30~396.00
	396.00~399.71
	399.71~403.44
	403.44~407.18
	407.18~410.94
	410.94~414.71
	414.71~418.50
	418.50~422.30
	422.30~426.11
	426.11~429.94
	429.94~433.78
	433.78~437.64
	437.64~441.51
	441.51~445.40
	445.40~449.31
	449.31~453.24
	453.24~457.18
	457.18~461.14
	461.14~465.11
	465.11~469.10
	469.10~473.11
	473.11~477.14
	477.14~481.18
	481.18~485.24
	485.24~489.31
	489.31~493.40
	493.40~497.50
	497.50~501.61
	501.61~505.74
	505.74~509.88
	509.88~514.04
	514.04~518.21
	518.21~522.40
	522.40~526.60
	526.60~530.81
	530.81~535.04
	535.04~539.28
	539.28~543.54
	543.54~547.81
	547.81~552.10
	552.10~556.40
	556.40~560.71
	560.71~565.04
	565.04~569.38
	569.38~573.74
	573.74~578.11
	578.11~582.50
	582.50~586.91
	586.91~591.34
	591.34~595.78
	595.78~600.24
	600.24~604.71
	604.71~609.20
	609.20~613.71
	613.71~618.24
	618.24~622.78
	622.78~627.34
	627.34~631.91
	631.91~636.50
	636.50~641.11
	641.11~645.74
	645.74~650.38
	650.38~655.04
	655.04~659.71
	659.71~664.40
	664.40~669.11
	669.11~673.84
	673.84~678.58
	678.58~683.34
	683.34~688.11
	688.11~692.90
	692.90~697.71
	697.71~702.54
	702.54~707.38
	707.38~712.24
	712.24~717.11
	717.11~722.00
	722.00~726.91
	726.91~731.84
	731.84~736.78
	736.78~741.74
	741.74~746.71
	746.71~751.70
	751.70~756.71
	756.71~761.74
	761.74~766.78
	766.78~771.84
	771.84~776.91
	776.91~782.00
	782.00~787.11
	787.11~792.24
	792.24~797.38
	797.38~802.54
	802.54~807.71
	807.71~812.90
	812.90~818.11
	818.11~823.34
	823.34~828.58
	828.58~833.84
	833.84~839.11
	839.11~844.40
	844.40~849.71
	849.71~855.04
	855.04~860.38
	860.38~865.74
	865.74~871.11
	871.11~876.50
	876.50~881.91
	881.91~887.34
	887.34~892.78
	892.78~898.24
	898.24~903.71
	903.71~909.20
	909.20~914.71
	914.71~920.24
	920.24~925.78
	925.78~931.34
	931.34~936.91
	936.91~942.50
	942.50~948.11
	948.11~953.74
	953.74~959.38
	959.38~965.04
	965.04~970.71
	970.71~976.40
	976.40~982.11
	982.11~987.84
	987.84~993.58
	993.58~999.34
	999.34~1005.11
	1005.11~1010.90
	1010.90~1016.71
	1016.71~1022.54
	1022.54~1028.38
	1028.38~1034.24
	1034.24~1040.11
	1040.11~1046.00
	1046.00~1051.91
	1051.91~1057.84
	1057.84~1063.78
	1063.78~1069.74
	1069.74~1075.71
	1075.71~1081.70
	1081.70~1087.71
	1087.71~1093.74
	1093.74~1099.78
	1099.78~1105.84
	1105.84~1111.91
	1111.91~1117.90
	1117.90~1123.91
	1123.91~1129.94
	1129.94~1135.98
	1135.98~1142.04
	1142.04~1148.11
	1148.11~1154.20
	1154.20~1160.31
	1160.31~1166.44
	1166.44~1172.58
	1172.58~1178.74
	1178.74~1184.91
	1184.91~1191.10
	1191.10~1197.31
	1197.31~1203.54
	1203.54~1209.78
	1209.78~1216.04
	1216.04~1222.31
	1222.31~1228.60
	1228.60~1234.91
	1234.91~1241.24
	1241.24~1247.58
	1247.58~1253.94
	1253.94~1260.31
	1260.31~1266.70
	1266.70~1273.11
	1273.11~1279.54
	1279.54~1285.98
	1285.98~1292.44
	1292.44~1298.91
	1298.91~1305.40
	1305.40~1311.91
	1311.91~1318.44
	1318.44~1324.98
	1324.98~1331.54
	1331.54~1338.11
	1338.11~1344.70
	1344.70~1351.31
	1351.31~1357.94
	1357.94~1364.58
	1364.58~1371.24
	1371.24~1377.91
	1377.91~1384.60
	1384.60~1391.31
	1391.31~1398.04
	1398.04~1404.78
	1404.78~1411.54
	1411.54~1418.31
	1418.31~1425.10
	1425.10~1431.91
	1431.91~1438.74
	1438.74~1445.58
	1445.58~1452.44
	1452.44~1459.31
	1459.31~1466.20
	1466.20~1473.11
	1473.11~1479.94
	1479.94~1486.78
	1486.78~1493.64
	1493.64~1500.51
	1500.51~1507.40
	1507.40~1514.31
	1514.31~1521.24
	1521.24~1528.18
	1528.18~1535.14
	1535.14~1542.11
	1542.11~1549.10
	1549.10~1556.11
	15

ましい。また、この平滑さの作用効果は、トナー表面の帯電性を均一にすることは言うまでもない。

【0035】SF-1が160を超えたり、SF-2が140を超えると、耐久によるトナー劣化が顕著となり、濃度低下やカブリが発生したり、帯電性の不均一が原因の画像ムラが発生する。

【0036】また、本発明トナーの重量平均粒径は4~10 μ mであることが好ましく、10 μ mより大きい場合は、シャープな画像が得られにくい。逆に4 μ mより小さい場合は、画像濃度が低くなる。また、本発明のトナーは、体積平均粒径が2.5乃至6.0 μ mであることも、高画質画像及び高画像濃度の点で好ましい。

【0037】トナーの平均粒径の測定装置としては、コールターカウンターT-11 I 或いはコールターマルチサイザー11 (コールター社製)を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-11 (コールター社製)が使用できる。測定方法としては、前記電解液溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を、0.1~5mlに加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D4)及び体積平均粒径(Dv) (それぞれ各チャンネル毎の代表値とする)を求めた。

【0038】チャンネルとしては、2.00~2.52 μ m未満; 2.52~3.17 μ m未満; 3.17~4.00 μ m未満; 4.00~5.04 μ m未満; 5.04~6.35 μ m未満; 6.35~8.00 μ m未満; 8.00~10.08 μ m未満; 10.08~12.70 μ m未満; 12.70~16.00 μ m未満; 16.00~20.20 μ m未満; 20.20~25.40 μ m未満; 25.40~32.00 μ m未満; 32.00~40.30 μ m未満の13チャンネルを用いる。

【0039】本発明において、トナー担持体は表面が樹脂層で形成されていることが好ましい。表面をコートするに用いられる樹脂および樹脂に添加される各種粒子については特に限定されるものではないが、樹脂としてはスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂及びポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が好適に用いられる。

【0040】また、樹脂中に各種粒子を分散させることで、トナー担持体表面の粗さも調整することができ、好ましい。添加する各種粒子としてはPMMA、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、又はこれらの共重合体、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂粒子; ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック; 酸化チタン、酸化すず、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カ、酸化アンチモン及び酸化インジウム等の金属酸化物; アルミニウム、銅、銀及びニッケル等の金属、グラファイト、金属繊維及び炭素繊維等の無機系充填剤が好適に用いられる。

【0041】なかでもグラファイトは潤滑性ととともに導電性も有することから好ましく用いられる。

【0042】本発明において、樹脂被覆層を形成する方法としては、例えば、各成分を溶剤中に分散混合して塗料化し、前記基体に塗工することにより得ることが可能である。各成分の分散混合は、サンドミル、ペイントシェーカー、マイクミル、パールミルの如きビーズを利用した公知の分散装置が好適に利用可能である。塗工方法としては、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法が適用可能である。

【0043】本発明において、この表面樹脂層の表面粗さは、JIS中線平均粗さ(Ra)が好ましくは0.3~3.5 μ m、より好ましくは0.4~2.5 μ mであることが好ましい。Raが0.3 μ m未満では、トナーの搬送力が低く、特にSF-1が100~160のトナーを用いる場合は、トナー供給不足となる。さらにトナー担持体上のトナーのうち、0.6~2.0 μ mの超微粒子が鋭角力によりトナー担持体表面に不動層を作り易く、トナーへの帯電付与が不十分となるため現象性が不十分となり、ムラ、飛び散り、濃度薄などの画像不良が発生する。Raが3.5 μ mを超えると、トナー担持体上のトナーコート層の規制が不十分となり、画像の均一性が不十分となったり、帯電不十分のためカブリが発生する。より好ましい範囲は、トナー層厚の規制方法により異なるが、いずれの形態にせよ上記範囲にあることが好ましい。

【0044】本発明における表面粗さの測定は、小坂研究所製: 表面粗度計SE-3300Hを用い、測定条件としては、カットオフ0.8mm、規定距離8.0mm、送り速度0.5mm/secにて12箇所の測定値の平均をとった。

【0045】本発明においては、トナー塗布手段として、トナーと接する側の表面が少なくともポリアミド樹脂又はポリアミドエラストマーで形成されていることが好ましく、負帯電性でSF-1=100~160、SF

-2=100~140のトナーに対して良好な帯電性を付与する。

【0046】さらに、トナー塗布手段として好ましいのは、該ポリアミド樹脂がポリアミドポリエーテル樹脂であることであり、また同様に該ポリアミドエラストマーがポリアミドポリエーテルエラストマーであることである。

【0047】ポリエーテル成分の添加により適度な硬さと弾性を付与することができるため、トナーに対して過大なストレスを加えることなく、トナー担持体上のトナー層厚を適正に制御できる。ゆえに融着や球形トナーに起きやすい耐久トナー劣化を防ぐことができるばかりでなく、トナー担持体表面へのストレスも低減できるため、トナー担持体表面の割れも低減でき、好ましいR aの値を維持することができる。

【0048】なお、上記ポリアミドポリエーテル樹脂及びポリアミドポリエーテルエラストマーのショアーD硬度(ASTM D2240)は3.5~5.5度が好ましい。

【0049】ポリアミド樹脂およびポリアミドエラストマーは、前述したようにポリアミドとポリエーテルをエステル結合あるいはアミド結合させたものである。

【0050】ポリアミド成分としては、ポリアミド6、6、6、6、12、11、12、12、12またはそれらモノマーの重縮合から得られるコポリアミドからなり、好ましくはポリアミドの末端アミノ基を二塩基酸等によりカルボキシル化されたものが用いられる。二塩基酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、マレイン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、および上記二塩基酸とエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、オクタングリコール等のジオールからなるポリジカルボン酸等が用いられる。

【0051】また、ポリエーテル成分としては、単独重合または共重合したポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール等のポリエーテルジオールや両末端がアミノ化されたポリエーテルジアミンなどが用いられる。

【0052】本発明において、トナー粒子がスチレン-アクリル共重合体またはスチレン-メタクリル共重合体、及びポリエステル樹脂を含有していることがさらに好ましい。スチレン-アクリル共重合体またはスチレン-メタクリル共重合体とポリエステル樹脂の混合比は3:97~9:73が好ましく、トナー塗布部材表面へのトナー付着を効果的に抑えることができ、画像質をより効果的に防ぐことができる。また、スチレン-アクリル共重合体またはスチレン-メタクリル共重合体とポリエステル樹脂は、トナー粒子中80wt%以上含有されていることがさらに好ましく、やはりポリアミド樹脂

またはポリアミドエラストマーのトナー塗布部材表面へのトナー付着をより効果的に抑える。

【0053】また本発明のトナーは、BET比表面積100~350m²/gの疎水性シリカ微粉体または疎水性酸化チタン微粉体を含有することがより好ましく、トナー担持体及びトナー塗布部材表面の汚染をさらに低減し、より安定した画像濃度が得られる。

【0054】なお、本発明のBET比表面積の測定は、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出した。

【0055】該疎水性シリカ微粉体または疎水性酸化チタン微粉体の疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、α-クロルエチルトリクロロシラン、β-クロルエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1、3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1、3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個位のSに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。

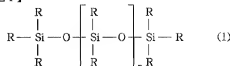
【0056】上記処理剤によりシリカ微粉体または酸化チタン微粉体を処理する方法としては、例えば、スプレー法、有機溶媒法及び水溶法などがある。一般に、スプレー法による処理とは、シリカ微粉体または酸化チタン微粉体を攪拌しここに処理剤の水溶液あるいは溶媒液をスプレーし、この後水あるいは溶媒を120~130℃程度で除去乾燥する方法である。有機溶媒法による処理とは、少量の水とともに加水分解用触媒を含む有機溶媒(アルコール、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素等)を上記処理剤を溶解し、これにシリカ微粉体または酸化チタン微粉体を浸漬した後、濾過或いは圧搾により固液分離を行い120~130℃程度で乾燥させるものである。水溶法とは0.5%程度の処理剤を、一定pHの水或いは水-溶媒中で加水分解させ、ここにシリカ微粉体または酸化チタン微粉体を浸漬した後、同様に固液分離を行い乾燥するものである。

【0057】他の処理としてシリコンオイルで処理することも可能である。シリコンオイルとしては、一般に次の式(1)により示されるものである。

【0058】

13

【化1】



【式中、Rはアルキル基（例えばメチル基）、アリール基を示し、nは整数を示す。】

【0059】好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ、 $0.5 \sim 10000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $1 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが用いられ、例えばメチルハイドロジェンシリコーンオイル、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、クロルフェニルメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0060】上記シリコーンオイルによる処理は、例えば次のようにして行い得る。必要に応じて加熱しながら顔料を濃しく攪拌しておき、これに上記シリコーンオイル或いはその溶液をスプレーもしくは気化して吹き付けるか、又は顔料をスラリー状にしておき、これを攪拌しつつシリコーンオイル或いはその溶液を滴下することによって容易に処理できる。

【0061】これらのシリコーンオイルは、1種あるいは2種以上の混合物あるいは併用や多重処理して用いられる。また、シランカップリング剤による処理と併用しても構わない。

【0062】本発明におけるトナーの製造方法は特に限定されないが、特に重合法で製造することが好ましい。

【0063】すなわち、重合法で製造したトナーは、球状を示すことから帯電均一性に優れ、またワックスをトナー粒子中に内包可能なことから定着性、耐オフセット性に優れる。さらには形状がそろっていることから粉砕法に比べ均一に摩擦帯電され易い。しかしながら、球状であるためにすべりやすく、また表面結核粉砕法で製造した粉砕トナーに比べ小さいため摩擦帯電の立上がりが遅いために、トナー担持体に相持搬送されにくい。この点本発明のトナー担持体を用いることで摩擦帯電の立上がりを速くし、かつ均一化させることでトナー担持体への相持性を向上させ十分な現像性を実現できる。また先に述べた形状に基づく理由で粉砕トナーの方が摩擦帯電分布がブロードになり易いため、重合法で製造した重合トナーの方がカブリ抑制が良好になる。

【0064】また、本発明のトナーには、定着性を改善するために、低軟化点物質が含有されていることが好ましく、ASTM D3418-8に準拠し測定された主極大ピーク値が、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ を示す化合物が好ましい。極大ピークが 40°C 未満である低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が

14

弱くなり好ましくない。一方極大ピークが、 90°C を超えると定着温度が高くなり、好ましくない。更に、直接重合法によりトナーを得る場合においては、水系で造粒・重合を行うため極大ピーク値の温度が高いと、主に造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を阻害するため好ましくない。

【0065】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行った。

【0066】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。

【0067】また、低軟化点物質はトナー中へ $3 \sim 30$ 重量%添加することが好ましい。仮に 3 重量%未満の添加では定着性が低し、また 30 重量%を超える場合は、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士の合が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不適當であった。

【0068】低軟化点物質を内包化せしめるためには、直接重合法によってトナーを得ることが好ましく、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コア/シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用を有する分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件、例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の発明のトナーを得ることができる。

【0069】本発明においてトナーの断面形状を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度 40°C の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルチウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した、ダイヤモンド面を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナーの断面形態を測定した。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストをつけるため四三酸化ルチウム染色法を用いることが好ましい。

【0070】直接重合法によってトナーを得る場合に用いる重合性単量体としては、スチレン、 α （ m ， p ）-メチルスチレン、 m （ p ）-エチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メ

タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアрил、(メタ) アクリル酸ベヘニル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ) アクリル酸エステル系単量体; ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ) アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエー系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版1111-P139~192 (John Wiley & Sons社製) に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性やトナーの耐久安定性の面から問題が生じ、一方75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色混色の混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0071】結着樹脂(外殻樹脂)の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予め現像剤をソックスレー抽出器を用いたトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低沸点化合物は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をボア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォータース社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検算線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(M_n)は、5000~1,000,000で有り、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、2~1.00を示す外殻樹脂が本発明には好ましい。

【0072】本発明においては、コア/シェル構造を有するトナーを製造する場合、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるため外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられ、さらにポリエステル樹脂が好ましい。該極性樹脂は、外殻樹脂又は単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起きフルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混

色には不利となり好ましくない。
【0073】また、本発明においては、トナーの表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。

【0074】該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、前プロセスのロックアップのさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されることが、さらに定着性を損わない程度に架橋されていることが好ましい。また、該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0075】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0076】1) 重合反応後半または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマーを添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0077】2) 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。

【0078】3) 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0079】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0080】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168等が好適に用いられる。

【0081】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48; 2、48; 3、48; 4、57; 1、81; 1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0082】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1、

17

ビグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0083】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐酸性、OHP透明性、現像剤中への分散性の点から選択される。或る着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1〜20重量部添加して用いられる。

【0084】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し40〜150重量部添加して用いられる。

【0085】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものを利用できるが、無色で現像剤の帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素系化合物、ケイ素化合物、カリウムスアレール等が利用でき、ポジ系として四級アモニウム塩、該四級アモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダザール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5〜10重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、非磁性成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0086】本発明で直接重合法を利用する場合には、重合開始剤として、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し、0.5〜20重量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0087】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

18

【0088】本発明のトナーの製造に懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤として例えば無機系化合物として、リン酸カルシウム塩、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2〜10.0重量部を使用することが好ましい。

【0089】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中に高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0090】また、これら分散剤の微細化の為に、0.001〜0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0091】本発明のトナーの製造に直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。即ち、重合性単量体中に低酸化点物質からなる阻害剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の撹拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように撹拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50〜90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明の画像形成方法における耐久特性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を除去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300〜3000重量部を

分散媒として使用するのが好ましい。

【0092】さらに、本発明の画像形成方法を図に沿って説明する。

【0093】図1は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機あるいはレーザービームプリンター）である。中間転写体として中抵抗の弾性ローラ20

【0094】1は第1の画像担持体として繰り返し使用される回転ドラム型の電子写真感光体（以下感光ドラムと記す）であり、矢示の時計方向に所定の周速度（プロセ

10

【0095】次いで、その静電潜像が第1現像器41（イエロー現像器）により第1色であるイエロートナーYにより現像される。このとき第2～第4の現像器42、43、44（マゼンタ、シアン、ブラックの各現像器）は作動一オフになっていて感光ドラム1には作用せず、上記第1色のイエロートナー画像は上記第2～第4の現像器42～44により影響を受けない。

20

【0096】これら第1～第4の現像器は、トナー担持体、該トナー担持体表面にトナーを塗布するためのトナー塗布手段及び該トナーを保有するための容器を有している。また、現像器を、トナー担持体、トナー塗布手段及びトナー容器を一体として有する装置ユニットとする

30

【0097】図3は、潜像保持体上に形成された静電荷潜像を現像する装置を示す。98は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。99はトナー担持体である。

【0098】トナー100は、ホッパー101に貯蔵されており、トナー供給ローラ102によってトナー担持体99上へ供給される。供給ローラ102はポリウレタンフォーム等の発泡材により成っており、トナー担持体99に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、トナー供給と共に、トナー担持体99上の現像後のトナー（未現像トナー）の剥き取りも行っている。トナー担持体99上に供給されたトナーは、トナー塗布ブレード103によって均一かつ薄層に塗布される。トナー担持体99上に塗布されるトナー層の厚さは、トナー担持体99と感光ドラム98との間隙Dよりも薄くなるように設定されている。

【0099】中間転写体20は矢示の反時計方向に感光

ドラム1と同じ周速度をもって回転駆動され、パイプ状の芯金21と、その外周面に形成された弾性層22からなる。感光ドラム1上に形成担持された上記第1色のイエロートナー画像が、感光ドラム1と中間転写体20とのニップ部を通過する過程で、中間転写体20に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写体20の外周面に順次中間転写されていく。以下同様に第2色のマゼンタトナー画像、第3のシアントナー画像、第4のブラックトナー画像が順次中間転写体20上に重畳転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0100】感光ドラム1から中間転写体20への第1～第4色のトナー画像の順次重畳転写のための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性（+）でバイアス電源29から印加される。感光ドラム1から中間転写体20への第1～第4色のトナー画像の順次転写実行工程において、転写ベルト6は中間転写体20から接離可能としている。

【0101】転写ベルト6は、中間転写体20に対応し平行に軸受けさせて下面部に接触させて配設してある。転写ベルト6は転写ローラ62とテンションローラ61とによって支持され、転写ローラ62には、バイアス電源28によって所望の二次転写バイアスが印加され、テンションローラ61は接地されている。

【0102】中間転写体20上に重畳転写された合成カラートナー画像の転写材Pへの転写は、転写ベルト6が中間転写体20に当接されると共に、不図示の給紙カセットから転写材供給ローラ11、転写材ガイド10を通過して中間転写体20と転写ベルト6との当接ニップに所定のタイミングで転写材Pが供給され、同時に二次転写バイアスがバイアス電源28から転写ローラ62に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写体20から転写材Pへ合成カラートナー画像が転写される。トナー画像転写を受けた転写材Pは定着器15へ導入され加熱定着される。

【0103】図2は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機あるいはレーザービームプリンター）である。中間転写ベルト20は中抵抗の弾性体を使用している。

【0104】1は第1の画像担持体として繰り返し使用される回転ドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと記す）であり、矢印の時計方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0105】感光ドラム1は回転過程で、一次帯電器2により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで不図示の像露光手段3（カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して変調されたレーザービームを出力するレーザーシステムによる走査露光系等）による画像露光3を受けることにより目的のカラー画像の第1の色成分像（例え

50

ばイエロー色成分像)に対応した静電潜像が形成される。

【0106】次いで、その静電潜像が第1の現像器(イエロー色現像器41)により第1色であるイエロートナーYにより現像される。この時第2〜第4の現像器(マゼンタ色現像器42、シアン色現像器43、ブラック色現像器44)の各現像器は作動・オフになっていて感光ドラム1には作用せず、上記第1色のイエロートナー画像は上記第2〜第4の現像器により影響を受けない。

【0107】中間転写ベルト20は時計方向に感光ドラム1と同じ周速度をもって回転駆動されている。

【0108】感光ドラム1上に形成担持された上記第1色のイエロートナー画像が、感光ドラム1と中間転写ベルト20とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラ62から中間転写ベルト20に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト20の外周面に順次中間転写(一次転写)されていく。

【0109】中間転写ベルト20に対応する第1色のイエロートナー画像の転写を終えた感光ドラム1の表面は、クリーニング装置13により清掃される。

【0110】以下、同様に第2色のマゼンタトナー画像、第3色のシアントナー画像、第4色のブラックトナー画像が順次中間転写ベルト20上に重ね合わせて転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0111】63は二次転写ローラで、二次転写対向ローラ64に対応し平行に軸受させて中間転写ベルト20の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【0112】感光ドラム1から中間転写ベルト20への第1〜第4色のトナー画像の順次重畳転写のための一次*

(モノマー)	スチレン	162 g
	n-ブチルアクリレート	38 g
(着色剤)	C. 1. ピグメントブルー15:3	10 g
(荷電制御剤)	ボントロンE84 (オリエント化学工業社製)	2 g
(極性レジン)	飽和ポリエステル	17 g
	(酸価10, ピーク分子量8500)	
(離型剤)	エステル系ワックス (融点65℃)	25 g

上記処方方を63℃に加熱し、クレアミックスを用いて、15000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)7gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0118】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、63℃、N₂雰囲気下において、クレアミックスにて10000rpmで10分間攪拌しつつ、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌装置で攪拌しつつ、75℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、80℃/減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加え硫酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥して、着色粒子(カラートナー粒子)

* 転写バイアスはトナーとは逆極性で、バイアス電源29から印加される。その印加電圧は、例えば+100V〜+2kVの範囲である。

【0113】感光ドラム1から中間転写ベルト20への第1〜第3色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ63及び中間転写ベルト20から中間転写ベルト20から離間することも可能である。

【0114】中間転写ベルト20上に転写された合成カラートナー画像の第2の画像担持体である転写材Pへの転写は、二次転写ローラ63が中間転写ベルト20に当接されると共に、給紙ローラ11から転写材ガイド10を通過して、中間転写ベルト20と二次転写ローラ63との当接ニップに所定のタイミングで転写材Pが供給され、二次転写バイアスがバイアス電源28から二次転写ローラ63に印加される。この二次転写バイアスにより中間転写ベルト20から第2の画像担持体である転写材Pへ合成カラートナー画像が転写(二次転写)される。トナー画像の転写を受けた転写材Pは定着器15へ導入され加熱定着される。

【0115】

【実施例】以下、トナーの具体的な製造例、実施例及び比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0116】[トナーの製造例A] イオン交換水800gに、0.1M-Na₂PO₄水溶液430gを投入し、63℃に加熱した後、クレアミックス(エム・テック社製)を用いて、16000rpmにて攪拌した。これに、1.0M-CaCl₂水溶液73gを徐々に添加し、硫酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

【0117】一方、

	162 g
	38 g
	10 g
	2 g
	17 g
	25 g

を得た。
【0119】該着色粒子を風力分級機により3回分級し、得られた粒子100重量部に対して、ヘキサメチルジシラゼン100重量部で処理した疎水性シリカ(BET 290m²/g)1.2重量部を、ヘンシェルミキサーFM10Bにて外添して、シアントナー-Aを得た。該シアントナー-Aは、重量平均径=7.2μm、C₁=16個数%、C₂=14個数%、C₁+C₂=30、S_F-1=108、S_F-2=104であった。

【0120】[トナーの製造例B] 風力分級機による分級を2回行った以外はトナーの製造例Aと同様にして、シアントナー-Bを得た。得られたシアントナー-Bは、重量平均径=7.0μm、C₁=20個数%、C₂=16個

数%、C=125、SF-1=109、SF-2=108であった。

【0121】 [トナーの製造例C] 風力分級機による分級を1回行った以外はトナーの製造例Aと同様に、シアントナーCを得た。得られたシアントナーCは、重*

【トナーの製造例D】

- ・スチレンアクリル樹脂 100重量部
(スチレン-ブチルアクリレート共重合比=85:15)
- ・カーボンブラック 8重量部
- ・低分子量ポリプロピレン 2重量部
- ・ジ- α -ブチルサリチル酸クロム錯体 3重量部

【0123】 上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押し出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、クリプトロン(川崎重工製)で微粉砕した後、分級して着色粒子(ブラックトナー粒子)を得た。

【0124】 次に、上記着色粒子100重量部に対して、ジメチルジクロルシラン8重量部で処理した疎水性※

【トナーの製造例E】

- ・スチレンアクリル樹脂 95重量部
(スチレン-ブチルアクリレート共重合比=85:15)
- ・ポリエステル樹脂 5重量部
- ・カーボンブラック 8重量部
- ・低分子量ポリプロピレン 2重量部
- ・ジ- α -ブチルサリチル酸クロム錯体 3重量部

【0126】 上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押し出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、クリプトロン(川崎重工製)で微粉砕した後、分級して着色粒子(ブラックトナー粒子)を得た。

【0127】 次に、上記着色粒子100重量部に対して、ジメチルジクロルシラン8重量部で処理した疎水性★

【トナーの製造例F】

- ・スチレンアクリル樹脂 95重量部
(スチレン-2エチルヘキシルアクリレート共重合比=65:35)
- ・ポリエステル樹脂 5重量部
- ・カーボンブラック 8重量部
- ・低分子量ポリプロピレン 2重量部
- ・ジ- α -ブチルサリチル酸クロム錯体 3重量部

【0129】 上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押し出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、クリプトロン(川崎重工製)で微粉砕した後、分級して着色粒子(ブラックトナー粒子)を得た。

【0130】 次に、上記着色粒子100重量部に対して、ジメチルジクロルシラン8重量部で処理した疎水性☆

【トナーの製造例G】

- ・スチレンアクリル樹脂 95重量部
(スチレン-ブチルメタクリレート共重合比=85:15)
- ・ポリエステル樹脂 5重量部

※ 量平均径=6.8 μ m、C₁=39個数%、C₂=32個数%、C=122、SF-1=114、SF-2=116であった。

【0122】

※ 酸化チタン(BET140m²/g)1.0重量部を、ヘンシェルミキサーFMI0Bにて外添して、ブラックトナーDを得た。該ブラックトナーDは、重量平均径=6.9 μ m、C₁=43個数%、C₂=29個数%、C=148、SF-1=152、SF-2=134であった。

【0125】

★ 酸化チタン(BET140m²/g)1.0重量部を、ヘンシェルミキサーFMI0Bにて外添して、ブラックトナーEを得た。該ブラックトナーEは、重量平均径=7.1 μ m、C₁=44個数%、C₂=30個数%、C=147、SF-1=152、SF-2=135であった。

【0128】

40☆シリカ(BET140m²/g)1.0重量部を、ヘンシェルミキサーFMI0Bにて外添して、ブラックトナーFを得た。該ブラックトナーFは、重量平均径=6.0 μ m、C₁=56個数%、C₂=35個数%、C=160、SF-1=148、SF-2=129であった。

【0131】

25

- ・カーボンブラック
- ・低分子量ポリプロピレン
- ・ジブチルサリチル酸クロム錯体

【0132】上記をヘンシェルミキサーを用いて混合し、二軸押し出し混練機で溶融混練した後、ハンマーミルで粗粉砕し、ジェットミルで微粉砕した後、分級して着色粒子（ブラックトナー粒子）を得た。

【0133】次に、上記着色粒子100重量部に対して、ジメチルジクロロシラン8重量部で処理した疎水性シリカ（ $\text{BET } 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.0重量部を、ヘン 10
 シェルミキサーFMI0Bにて外添して、ブラックトナーGを得た。該ブラックトナーGは、重量平均径 $=7.5 \mu\text{m}$ 、 $C_1=3.6$ 個数%、 $C_2=2.8$ 個数%、 $C_3=1.2$ 9、 $S_F-1=1.68$ 、 $S_F-2=1.45$ であった。

【0134】【トナーの製造例II】ジメチルジクロロシラン7重量部で処理した疎水性シリカ（ $\text{BET } 93 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1.2重量部を用いる以外は、トナーの製造例Aと同様にしてブラックトナーHを得た。該ブラックトナーHは、重量平均径 $=7.2 \mu\text{m}$ 、 $C_1=1.8$ 個数%、 $C_2=1.5$ 個数%、 $C_3=1.20$ 、 $S_F-1=1.08$ 、 $S_F-2=1.04$ であった。

【0135】＜実施例1＞トナーの製造例AのシアントナーAを市販のキヤノンLBP2030を図4に示すように改造した改造機を用い、後述する方法で評価した。

【0136】LBP2030の改造機は、図4に示す通り、現像装置として、ブラック現像器84Bk、イエロー現像器84Y、マゼンタ現像器84M及びシアン現像器84Cとして、図3に示す非磁性一成分系現像剤を用いる非磁性一成分系現像方式の現像装置105をそれぞれ設けたロータリーユニット84を用い、中間転写ドラム85上に一次転写された各カラートナーによる多重トナー像を記録材Pに一括に二次転写した後記録材Pに加熱定着する構成である。図3において、トナー担持体99は、アルミニウムの素板表面に、メチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体（共重合比85:15）100重量部に粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のグラファイト3重量部、粒径 $5 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子3重量部を分散させた樹脂コート層を設けたものであり（中心線表面粗さ $R_a=0.70$ ）、トナー塗布部材103は、リン青銅薄板上にショアD硬度40度のポリアミドポリエーテルエラストマーを射出成形にて設けたものである。

【0137】ここで、図3においてトナー担持体99は、アルミニウムの素板表面に、メチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体（共重合比85:15）100重量部に粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のグラファイト3重量部、粒径 $5 \mu\text{m}$ の球状炭素粒子3重量部を分散させた樹脂コート層を設けたものであり（中心線表面粗さ $R_a=0.70$ ）、トナー塗布部材103は、リン青銅薄板上にショアD硬度40度のポリアミドポリエーテルエラストマーを射出成形にて設けたものである。

【0138】さらに図4に示す定着器83も以下の構成に改造したものである。

【0139】定着器83の定着ローラー83aはアルミニウムの芯軸を2種の層で覆ったものを用いた。下層部には弾性層として高温加硫シリコンゴム（HTVシリコンゴム）を用いた。弾性層の厚さは 2.1mm であり、ゴム硬度は 3° （JIS-A）であった。上層部に 50

26

- 8重量部
- 2重量部
- 3重量部

は離型層としてテトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）をスプレーコートにより薄硬化したものを用いた。薄膜の厚さは $20 \mu\text{m}$ であった。

【0140】定着器83の加圧ローラー83bも、定着ローラー83aと同様、芯軸上を下層シリコンゴム弾性層、上層フッ素樹脂離型層で覆う構造であり、同様の材料、厚さ、物性値よりなるものを用いた。

【0141】定着部のニップ幅は 9.5mm 、定着圧は $2.00 \times 10^5 \text{Pa}$ とし、スタンバイ時の定着ローラー表面温度を 180°C に設定した。定着オイルの塗布機構は除去した。

【0142】中間転写ドラム85は、アルミニウム円筒の表層に、弾性層としてNBRとエポキシロドリノグムの混合物を厚さ 5mm で被覆したものを用いた。

【0143】上記のLBP2030の改造機のシアン現像器84Cに上記の【トナーの製造例A】で示したシアントナーAを 1.60g 充填し、記録材Pとして市販のCLCペーパーA4（キヤノン販売社販売、重量 $81.4 \text{g}/\text{m}^2$ ）をトレイ1にセットし、連続転写テストを以下の条件で行なった。

【0144】・帯電条件：図示しない電源から帯電ローラー82に、 -550V の直流電圧と、 1150Hz の正弦波で振幅 2.2kVpp の交流電圧を重畳させたものを印加した。帯電ローラー82に電圧を印加することにより、絶縁体の感光ドラム81に対して放電により電荷を移動させて一様に帯電を行なった。

【0145】・現像条件：図示しない感光ドラム81上にレーザ光Eを照射露光し、静電潜像を形成した。露光された部分の表面電位は -180V になるようにレーザ光強度を設定した。

【0146】図4中84Cのシアン現像器に、 -330V の直流電圧と、 2200Hz の正弦波で振幅 1.8kVpp の交流電圧を重畳させたものを印加し、現像スリーブと感光ドラム81との間に交番電界を形成し、トナーを飛翔させて現像を行った。

【0147】・二次転写条件：感光ドラム81上に現像器84Cにより形成されたトナー画像を中間転写体85上に一次転写するため、アルミニウム製ドラム85aに一次転写バイアス電圧として $+280 \text{V}$ の直流電圧を印加した。

【0148】・二次転写条件：中間転写体85上に一次転写されたトナー画像を記録材Pに二次転写するため、転写手段88に二次転写バイアスとして $+1950 \text{V}$ の直流電圧を印加した。

【0149】＜実施例2＞トナーとして【トナーの製造例B】で示したシアントナーBを用いた以外は、実施例

1と同様にして評価を行った。

【0150】＜実施例3＞トナーとして〔トナーの製造例C〕で示したシアントナーCを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0151】＜実施例4＞図3においてトナー塗布部材103を、リン青銅薄板上にショアD硬度70度のポリアミド樹脂を射出成形にて設けたものに替えること以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0152】＜実施例5＞トナーとして〔トナーの製造例D〕で示したブラックトナーDを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0153】＜実施例6＞トナーとして〔トナーの製造例E〕で示したブラックトナーEを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0154】＜実施例7＞トナーとして〔トナーの製造例H〕で示したブラックトナーHを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0155】＜比較例1＞トナーとして〔トナーの製造例F〕で示したブラックトナーFを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0156】＜比較例2＞トナーとして〔トナーの製造例G〕で示したブラックトナーGを用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0157】＜比較例3＞図3においてトナー担持体99を、アルミニウムの素管表面にメチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体（共重合比85：15）100重量部に粒径2.5μmのグラファイト10重量部を分散させた樹脂コート層を設けたもの（中心線表面粗さRa=0.25）に替えること以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0158】＜比較例4＞図3においてトナー担持体99を、アルミニウムの素管表面にメチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体（共重合比85：15）100重量部に粒径2.5μmのグ

ラファイト50重量部と粒径5μmの球状炭素粒子25重量部を分散させた樹脂コート層を設けたもの（中心線表面粗さRa=3.8）に替えること以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0159】＜比較例5＞図3においてトナー塗布部材103を、リン青銅薄板上にショアD硬度60度のウレタン樹脂シートを接合したものに替えること以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0160】〔評価方法〕

①画像濃度

15℃/5%RHの環境で、画像比率6%（A4）のパターンを連続プリントする。50枚目、5,000枚目、10,000枚目でベタ黒パターンをプリントし、紙先端から3cmの部分の濃度を測定する（中央・両端の3点平均）。濃度は、反射濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

【0161】②画像ムラ

15℃/5%RHの環境で、画像比率6%（A4）のパターンを連続プリントする。50枚目、5,000枚目、10,000枚目でベタ黒パターンを連続10枚プリントし、10枚目の紙先端から3cmの部分の濃度と、先端から15cmの部分の濃度を反射濃度計RD918（マクベス社製）で測定する（中央・両端の3点平均）。この2点の濃度差を求めて画像ムラを評価する。

【0162】③カブリ濃度

15℃/5%RHの環境で、画像比率6%（A4）のパターンを連続プリントする。50枚目、5,000枚目、10,000枚目で画像比率2%のパターンを連続50枚プリントした後、ベタ白パターンを1枚プリントする。このプリントと、未使用の紙の反射率を測定し、その差をカブリ濃度とした。

【0163】評価結果を表2に示す。

【0164】

【表2】

評価結果

	画像濃度			画像ムラ			カブリ濃度			備考
	50枚	500枚	1000枚	50枚	500枚	1000枚	50枚	500枚	1000枚	
実施例1	1.45	1.44	1.42	0.02	0.02	0.03	0.2	0.2	0.3	
実施例2	1.44	1.44	1.41	0.04	0.05	0.06	0.3	0.3	0.5	
実施例3	1.45	1.44	1.40	0.06	0.07	0.09	0.4	0.4	0.7	
実施例4	1.45	1.42	1.39	0.02	0.05	0.05	0.2	0.3	0.5	
実施例5	1.42	1.40	1.33	0.02	0.08	0.15	0.5	0.6	1.0	画像上に極微量なスジ
実施例6	1.43	1.41	1.36	0.02	0.07	0.11	0.5	0.5	0.8	
実施例7	1.43	1.41	1.37	0.04	0.06	0.07	0.2	0.2	0.3	
比較例1	1.42	1.38	1.18	0.02	0.12	0.31	0.2	0.8	1.6	
比較例2	1.41	1.38	1.16	0.02	0.11	0.38	0.1	0.7	1.7	
比較例3	1.40	1.35	1.15	0.09	0.18	0.51	0.4	0.5	0.8	
比較例4	1.42	1.40	1.32	0.02	0.09	0.10	0.6	0.9	1.9	
比較例5	1.41	1.37	1.16	0.02	0.10	0.11	0.5	0.8	1.9	

【0165】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、トナー担持体やトナー塗布部材を汚染せず、耐久時でも画像濃度の低下や画像ムラ、カブリが発生しない安定した画像を形成できる画像形成方法及び現像装置ユニットが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ローラ形状の中間転写体を用いたカラー画像出力装置の概略図である。

【図2】ベルト状の中間転写体を用いたカラー画像出力装置の概略図である。

【図3】非磁性成分現像を行う現像装置の概略図である。

【図4】ローラ形状の中間転写体を用いたカラー画像出力装置の概略図である。

【図5】FPIA法による測定データの一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 感光ドラム
- 2 一次帯電器
- 3 露光手段

6 転写ベルト

8 クリーニング用帯電部材

9 転写残現像剤回収部材

10 転写材ガイド

11 転写材供給ローラ

13 感光ドラムのクリーニング装置

15 定着器

20 中間転写体

21 芯金

22 弾性層

26 バイアス電源

27 バイアス電源

28 バイアス電源

29 バイアス電源

41 イエロー色現像装置

42 マゼンタ色現像装置

43 シアン色現像装置

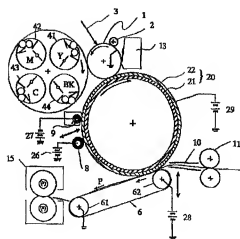
44 ブラック色現像装置

61 テンション・ローラ

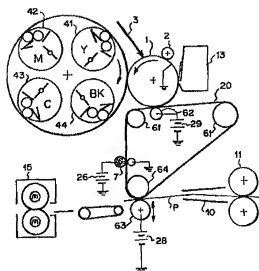
62 転写ローラ

P 転写材（記録材）

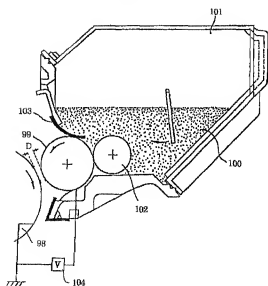
【図1】



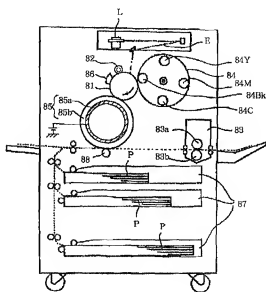
【図2】



【図3】

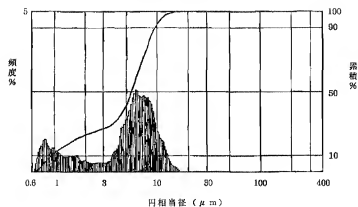


【図4】



【図5】

粒度分布（制膜基準）



フロントページの続き

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Ｆターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA15 CA04 CB12
CB13 EA05 FA07
2H077 AD06 AD13 AD35 BA09 EA14
FA01 FA13 FA26 FA27 GA13